

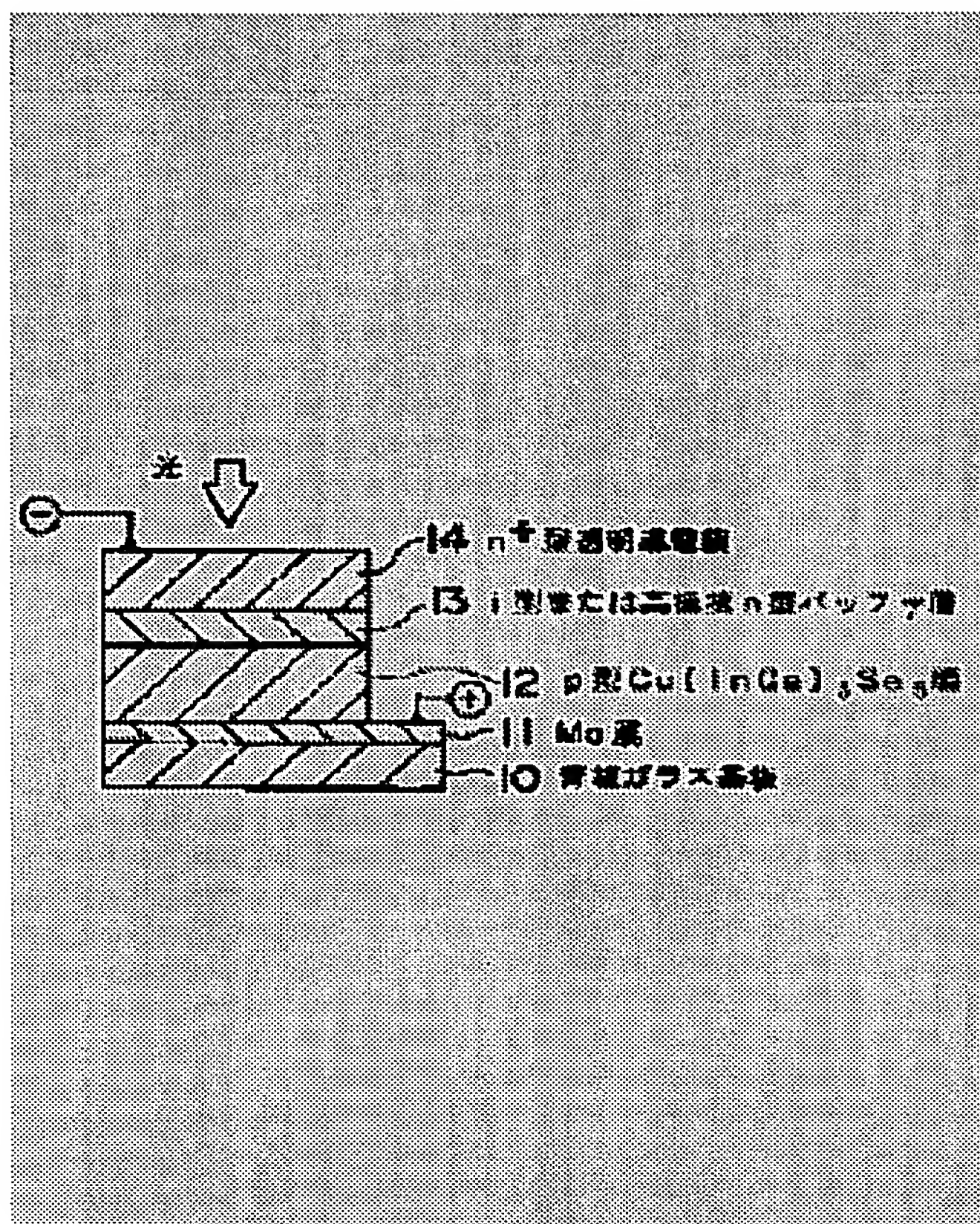
# THIN-FILM SOLAR CELL

**Patent number:** JP10074967  
**Publication date:** 1998-03-17  
**Inventor:** NAKADA TOKIO  
**Applicant:** MORIRIKA KK; NAKADA TOKIO  
**Classification:**  
**- International:** H01L31/04; C23C14/06  
**- european:**  
**Application number:** JP19960228412 19960829  
**Priority number(s):** JP19960228412 19960829

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP10074967

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a thin-film solar cell, used as a light absorbing layer having a proper carrier concentration by forming a p-type compound semiconductor thin film, containing Ib group element, III group element and VIb group element in a range where the ratio of Ib group element to III group element has a particular value.  
**SOLUTION:** An Mo film 11 is formed on a blue plate glass substrate 10. On this film, Na is added together with Cu vapor deposition in the first half of the film formation, in the last half of the film formation, a p-type Cu (In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> film 12 is formed by creating no Cu state or an insufficient state for Cu, without adding Na. By doing this, Cu/(In+Ga) is in the range of more than 0.22 but less than 0.75. Thereafter, the surface of p-type Cu (In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> film 12 is washed, a CdS film of a high resistance n-type buffer layer 13 is formed, moreover, ZnO:Al film 14 of the transparent conductive film is formed, by doing this, a thin-film solar cell having a p-type CIS-based material in a new range of composition as a light-absorbing layer can be obtained.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-74967

(43)公開日 平成10年(1998)3月17日

(51)IntCl.

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

E

C 2 3 C 14/06

C 2 3 C 14/06

L

審査請求 有 請求項の数13 - O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平8-228412

(22)出願日

平成8年(1996)8月29日

(71)出願人 000138233

株式会社モリリカ

神奈川県横浜市泉区和泉町3321番地

(71)出願人 391008593

中田 時夫

東京都府中市小柳町6-23-40

(72)発明者 中田 時夫

東京都府中市小柳町6-23-40

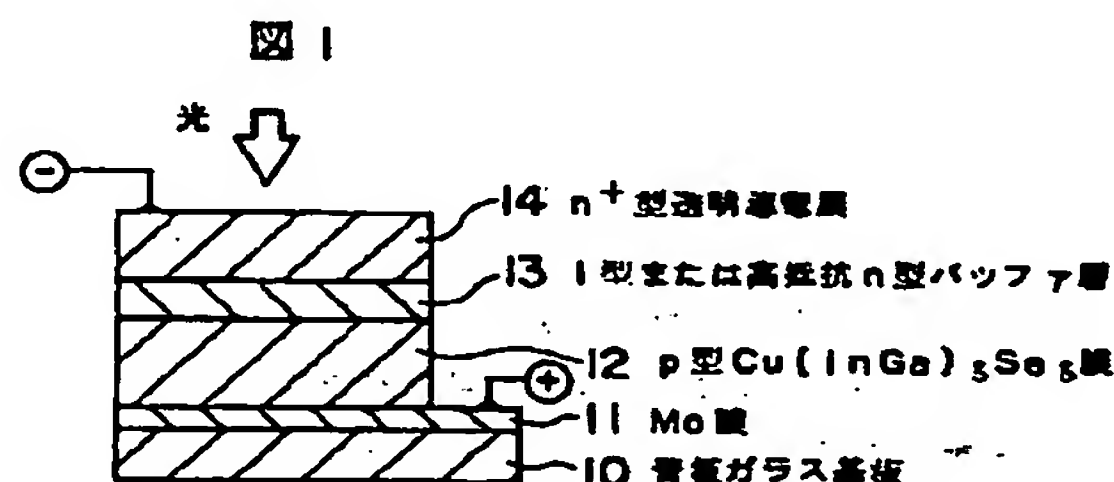
(74)代理人 弁理士 三品 岩男

(54)【発明の名称】 薄膜太陽電池

(57)【要約】

【課題】従来用いることができなかった新規な組成のp型CIS系材料を光吸収層とした太陽電池を製造する方法を提供する。

【解決手段】光吸収層12として、Ib族元素と、III族元素と、VIb族元素とを含むp型の化合物半導体薄膜を有する。化合物半導体薄膜は、Ia族元素が添加され、化合物半導体薄膜に含まれるIb族元素のIII族元素に対する比率が、0.22以上0.75以下である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光吸収層として、I b族元素と、III族元素と、VI b族元素とを含むp型の化合物半導体薄膜を有し、

前記化合物半導体薄膜は、I a族元素が添加され、前記化合物半導体薄膜に含まれるI b族元素のIII族元素に対する比率が、0.22以上0.75以下であることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項2】 請求項1において、前記化合物半導体薄膜に含まれるI b族元素のVI b族元素に対する比率が、0.2以上0.5以下であることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項3】 請求項1において、前記化合物半導体薄膜に含まれるI b族元素のIII族元素に対する比率が、0.28以上0.52以下であることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項4】 請求項1において、前記化合物半導体薄膜は、前記I b族元素として、Cuを含み、前記III族元素として、InおよびGaのうちの少なくとも一方を含み、前記VI b族元素として、SおよびSeのうちの少なくとも一方を含むことを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項5】 請求項4において、前記化合物半導体薄膜の組成は、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_y(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_z$  膜で表され、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $1.33 \leq y \leq 4.5$ 、 $2 \leq z \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 1$ であることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項6】 請求項1において、前記化合物半導体薄膜には、前記I a族元素として、Na、Li、KおよびRbのうちの少なくとも一つが添加されていることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項7】 請求項1において、前記p型の化合物半導体薄膜に接する位置に配置された、n型の化合物半導体薄膜を有し、

前記n型の化合物半導体薄膜は、I b族元素と、III族元素と、VI b族元素とを前記p型の化合物半導体薄膜と同じ組成で含むことを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項8】 請求項1において、前記化合物半導体薄膜は、基板上にI b族元素と、III族元素と、VI b族元素とを供給する工程により成膜され、前記工程は、

I b族元素供給量のIII族元素供給量に対する比率を、目的とする組成の前記化合物半導体薄膜に含まれるI b族元素のIII族元素に対する比率よりも高くするとともに、I a族元素を前記基板上に供給する第1ステップと、

I b族元素供給量のIII族元素供給量に対する比率を、前記第1ステップよりも小さくする第2ステップとを有することを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項9】 請求項8において、前記第2ステップにおけるI b族元素供給量を0にすることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項10】 請求項8において、前記第1ステップにおけるIII族元素供給量を0にすることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項11】 請求項8において、前記第1ステップで前記I a族元素を供給するために、I a族元素とVI b族元素との化合物、および、I a族元素とVII b族元素との化合物のうちの少なくとも一方を供給することを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項12】 請求項11において、前記I a族元素とVI b族元素との化合物のVI b族元素が、S、Se、および、Teのいずれかであり、前記I a族元素とVII b族元素との化合物のVII b族元素がF、Cl、および、Brのいずれかであることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項13】 請求項8において、前記成膜工程において、I b族元素と、III族元素と、VI b族元素と、I a族元素とを基板に供給する方法が、気相成長法であることを特徴とする薄膜太陽電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 $\text{CuInSe}_2$ で表されるCIS系材料の薄膜を光吸収層に用いた太陽電池の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 安価な薄膜太陽電池として、p型のCIS系薄膜を光吸収層として用いた薄膜太陽電池の開発が行われている。

【0003】 近年では、CIS系薄膜を用いた太陽電池のうち、基板としてソーダガラスを用いたものが高いエネルギー変換効率を示すことが報告されたことから、Na元素をCIS系薄膜に導入する研究が行われている。

【0004】 例えば、特開平8-102546号公報には、I b族とIII a族とVI a族元素からなる化合物半導体薄膜を堆積する際に、I a族とVI a族元素からなる化合物を同時に堆積した半導体薄膜を用いた太陽電池や、I b族とIII a族とVI a族元素からなる化合物半導体薄膜と、I a族とVI a族元素からなる化合物薄膜を交互に少なくとも二層以上堆積した半導体薄膜を用いた太陽電池が開示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来のCIS系薄膜を用いた太陽電池は、変換効率がCIS系薄膜の組成に大きく依存しており、高効率を得られる範囲は、組成 $\text{CuIn}_y\text{Se}_2$ において $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ が0.85から0.95程度すなわち $1.05 \leq y \leq 1.18$ 程度の狭い組成範囲に限られていた。これは、y組成がこの範囲からずれると、急激にキャリア濃度が低下し、さらにはn型になってしまうため、pn接合を構成できなくなるためである。

【0006】 また、 $\text{CuIn}_y\text{Se}_2$ は、1.04 eV程度の禁制帯幅であるが、Inの一部をGaに置き換えC



$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ にすることにより、太陽光の波長に対応する禁制帯幅1.4に近づけることができることが知られている。しかしながら、 $x$ 組成を大きくすると、結晶性の劣化により高い変換効率の太陽電池が得られなくなるため、 $x$ 組成を0.25~0.35に押さえざるを得ないという問題もある。そのため、従来のCIS系薄膜太陽電池では、光吸収層の禁制帯幅を1.2 eV程度より大きくすることができなかった。

【0007】本発明は、従来用いることができなかった新規な組成のp型CIS系材料を光吸収層とした太陽電池を製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明によれば、以下のような太陽電池が提供される。

【0009】すなわち、光吸収層として、Ib族元素と、III族元素と、VIb族元素とを含むp型の化合物半導体薄膜を有し、前記化合物半導体薄膜は、Ia族元素が添加され、前記化合物半導体薄膜に含まれるIb族元素のIII族元素に対する比率が、0.22以上0.75以下であることを特徴とする薄膜太陽電池である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の一実施の形態について図面を用いて説明する。

【0011】発明者らは、後述するNaを添加する成膜方法を用いて、 $z$ 組成および $x$ 組成を固定し、 $y$ 組成を変化させて、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 膜を作成し、その特性を測定した。その結果、図10のように、従来はキャリア濃度が低いため、太陽電池の光吸収層として不向きであった $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 0.75$ 、すなわち、 $1.33 \leq y$ の組成においても、 $10^{16} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度の太陽電池用材料として適当なキャリア濃度となることがわかった。また、熱起電力の測定から、この組成領域では従来n型伝導であったが、Naの添加によってp型伝導に反転することも明らかとなった。Na添加によるn型からp型への伝導型の反転の理由は、今のところ明らかではないが、結晶格子を形成する3価のInと1価のNaが置換し、アクセプタが生成したものと考えられる。

【0012】 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 0.75$ 、すなわち、 $1.33 \leq y$ の組成範囲には、図5の擬二元相図のように、欠陥擬カルコパイライト型構造の $\text{CuIn}_1\text{S}_1\text{Se}_2$ 結晶相 (図5における $\beta$ 相)が存在することが知られている。よって、本発明の成膜方法で得られた $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 膜が $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) \leq 0.75$ 、すなわち、 $1.33 \leq y$ の組成範囲では、少なくとも $\text{CuIn}_1\text{S}_1\text{Se}_2$ 結晶相が含まれると考えられる。そこで、X線回折により、本発明の成膜方法により得られた $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 膜 ( $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) = 0.5$ )を分析したところ、図4に黒丸で示したよう

に、欠陥擬カルコパイライト構造に特有な回折ピークが観測され、 $\text{CuIn}_1\text{S}_1\text{Se}_2$ 結晶相が存在することが確認された。

【0013】また、 $\text{CuIn}_1\text{S}_1\text{Se}_2$ 結晶の均整帯幅は、1.3 eVであることが知られており、 $\text{CuIn}_1\text{S}_1\text{Se}_2$ 系よりも禁制帯幅が0.2 eV広くなり、太陽光スペクトルに対する整合性が良好となるため、高効率太陽電池の実現に有利である。

【0014】このように、本発明によるNaを添加する成膜方法を用いることにより、従来はキャリア濃度が極めて低いために光吸収層として層として用いることができなかった組成の $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 膜を、適切なキャリア濃度をもつp型光吸収層として用いた薄膜太陽電池を得ることが可能になった。よって、本発明の薄膜太陽電池の光吸収層の組成は、図5の相図において $\text{CuIn}_1\text{S}_1\text{Se}_2$ 結晶が形成される範囲であり、 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ が0.22以上0.75以下の範囲、すなわち、 $1.33 \leq y \leq 4.5$ である。特に望ましくは、 $\text{CuIn}_1\text{S}_1\text{Se}_2$ 結晶のみが形成される範囲であり、 $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ が0.28以上0.52以下の範囲、すなわち、 $1.92 \leq y \leq 3.57$ である。また、 $\text{Cu}/\text{Se}$ の範囲は、0.2以上0.5以下の範囲、すなわち、 $2 \leq z \leq 5$ である。

【0015】ここで、本発明によるNaを添加した $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 膜 (以下、CIGS膜ともいう)の成膜方法を説明する。

【0016】本実施の形態では、多源真空蒸着法を用いて成膜している。蒸着源として、Cu、In、Ga、Seの各蒸着源と、Naの蒸着源として、 $\text{Na}_2\text{Se}$ を用いる。各蒸着源の蒸発量の時間的変化を、図5~図9のいずれかのように制御することにより、CIGS膜を成膜する。

【0017】すなわち、CIGS膜を成膜する際に、必要な膜厚が得られる成膜時間を前半と後半の2段階に分け、前半にCu過剰 ( $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 1$ )にするとともに、 $\text{Na}_2\text{Se}$ を蒸発させる。これに対し、後半は、前半よりもCu不足にし、しかも、 $\text{Na}_2\text{Se}$ は蒸発させない。Seの蒸発量は、前半後半を通じて一定にする。本実施の形態では、 $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga})$ が2~3になるようにした。

【0018】具体的には、CIGS膜、すなわち $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 膜の目的とする組成 $xyz$ を定めておき、この組成の $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 膜を蒸着法によって得るために必要なCu蒸発量、In蒸発量、Ga蒸発量、Se蒸発量を、各元素の基板への付着率に応じて計算または実験により予め求めておく。

【0019】そして、実際に、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ 膜を成膜する際には、例えば、図8の制御方法を用いる場合には、成膜時間の前半に、上述の予め求めたCu蒸発量よりもCuを多く蒸発させ、後半には、上述の

予め求めたCu蒸発量よりもCuを少なく蒸発させるようにCu蒸発量を制御し、基板へ結果的に堆積されるCu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜が予め定めた組成になるようにするのである。

【0020】また、図6の制御方法の場合には、CIGS膜を目的とする組成にするために必要な量のCu元素をすべて成膜前半に蒸発させ、後半にはCuの蒸発を停止させる。

【0021】また、図7の制御方法の場合には、Cuの蒸発量を成膜中を通じて一定とし、成膜の前半にInとGaの蒸発量を少なく、後半に多くするように制御することにより、成膜の前半をCu過剰にする。

【0022】なお、図8～図10の制御方法では、Se、In、Ga、Cu、Na<sub>2</sub>Seの蒸発量の制御を正確に行うために、各蒸着源からの蒸発量が一定となった時点で蒸着装置のシャッターを開状態にしている。

【0023】なお、図9の制御方法のように、シャッターが開状態になってからCuおよびNa<sub>2</sub>Seの蒸発を開始させる方法を用いることもできる。

【0024】また、図6～図9の各制御方法において、CIGS膜の成膜中の基板の温度は、550℃にしている。また、SeがCIGS膜の表面から再蒸発するのを防ぐために、Cu、In、Gaの蒸発を停止させてから、基板温度が350℃以下になるまで、Seを続けて蒸発させている。

【0025】本発明の成膜方法により得られたCIGS膜をオージェ電子分光(AES)により分析した。なお、成膜中の蒸発量の時間的変化の制御方法には、図11の方法を用いた。その結果、得られたCIGS膜の膜厚方向について、Cu、In、Ga、Seの各元素がほぼ一定の濃度で検出され、Cu、In、Ga、Seの組成が膜厚方向についてほぼ一様になっていることがわかった。これは、Cuが膜厚方向に拡散したためであると考えられる。

【0026】また、Na元素は、表面近傍でのみ検出された。このことから、成膜の前半で供給されたNaは、拡散して表面まで移動していることがわかった。また、膜中には、AESの検出限界以下の濃度のNaが存在していると考えられる。

【0027】また、本発明の成膜方法において、y組成1.33以上の範囲でもキャリア濃度が高くなる理由は、現在のところ明白ではないが、発明者らは、その理由が、Naを添加するタイミングに関係していると考えている。

【0028】そこで、Naを添加するタイミングを変えて成膜した場合に、キャリア濃度がどのように変化するかを調べるために、以下のような比較例の試料を作成し、キャリア濃度を測定した。

【0029】まず、第1の比較例として、CIGS膜を成膜する際に、Cu、In、Ga、Seの蒸発量の制御

を本発明の成膜方法と同じにしなが、Na<sub>2</sub>Seを成膜中の全ての時間中に蒸発させる方法を用いて、CIGS膜試料を作成した。

【0030】また、さらに第2の比較例として、CIGS膜を成膜する際に、Cu、In、Ga、Seの蒸発量の制御を本発明の成膜方法と同じにしなが、Na<sub>2</sub>Seを成膜の前半には蒸発させず、後半のみ蒸発させる方法で、CIGS膜試料を作成した。

【0031】これらの第1および第2の比較例のCIGS膜のキャリア濃度を測定したところ、図10に示したように、10<sup>18</sup>以上のキャリア濃度が得られる範囲は、Cu/(Ga+In)が0.8以上、すなわち、y≤1.25であり、Naを添加していない従来のCIGS膜と同じであった。

【0032】このことから、Naを成膜中添加し続ける方法や、NaをCu不足な成膜の後半に添加する方法を用いても、組成変動に許容できるCIGS膜は得られないことがわかった。これにより、Naを添加するタイミングを、成膜の前半のCu蒸着と同時に行うことが望ましいことが確認された。

【0033】このように、本実施の形態では、CIGS膜を成膜する際に、成膜の前半において、Cu蒸着とともにNaを添加し、成膜の後半は、Cuなし、またはCu不足な条件にするとともに、Naの添加を行わないようにすることにより、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>の1.33≤yの範囲でp型にすることができる。これにより、新規な組成のp型Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜を用いた太陽電池が構成できる。

【0034】なお、上述の説明では、Na元素を添加する成膜方法を説明したが、Naの代わりにKやLiのような他のIa族元素を添加する成膜方法によっても、1.33≤yの新しい組成範囲でp型のCIGS膜をえることができることが実験により確認できている。

【0035】つぎに、本発明の成膜方法により形成した、p型Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜(1.33≤y≤4.5、2≤z≤5)を用いて構成した薄膜太陽電池について説明する。以下の説明では、一例として、本発明の成膜方法により形成したCu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜を用いた太陽電池について説明する。

【0036】まず、第一の実施の形態の薄膜太陽電池は、図1に示すように、基板ガラス基板10上に、下部電極のMo膜11、光吸収層としてp型Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜12、i型または高抵抗のn型バッファ層13、n'型の透明導電膜14を順に積層した構成のいわゆるサブストレート型太陽電池である。

【0037】なお、p型Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜12には、Ia族元素として、Naを添加している。

【0038】透明導電膜14としては、Alを添加したZnO膜を用い、i型または高抵抗n型バッファ層13としては、CdS膜を用いている。

【0039】また、Mo膜11の厚さは、 $0.8\mu\text{m}$ 程度、CIGS膜12の厚さは、 $1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 、i型または高抵抗n型バッファ層13の厚さは、数nm $\sim 0.3\mu\text{m}$ 、透明導電膜14の厚さは、 $0.3\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ としている。

【0040】図1のサブストレート型の太陽電池は、pnヘテロ接合型の太陽電池である。光は、透明導電膜14側から照射され、透明導電膜14およびi型または高抵抗n型バッファ層13を透過してp型 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜12に吸収され、電子正孔対を発生させ、電流が流れる。

【0041】図1の太陽電池を製造するための本実施の形態の製造方法を説明する。

【0042】まず、基板ガラス基板10上にMo膜11をスパッタ法により成膜する。

【0043】つぎに、Mo膜11の上に、上述の成膜方法によりp型 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜12を成膜する。

【0044】この後、p型 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜12の表面を洗浄し、溶液成長法により、i型または高抵抗n型バッファ層13のCdS膜を形成し、さらに、高周波マグネトロンスパッタ法により、透明導電膜として透明導電膜のZnO:Al膜を成膜する。以上により、本実施の形態のサブストレート型太陽電池が製造される。

【0045】なお、CIGS膜12の表面の洗浄は、CIGS膜12の表面に存在するアルカリ金属元素等を洗い流し、CdS膜を良好に形成するために行う。洗浄方法は、本実施の形態では、CIGS膜12付き基板10を純水に数分間浸すことを数回繰り返す方法を用いた。そして、純水から取り出した基板10をCdS膜成長用の溶液に移し、溶液成長法によりCIGS膜12上にCdS膜を形成する。これにより、洗浄したCIGS膜12の表面が大気中のチリなどに汚染されることなく、清浄な状態でCdS膜とCIGS膜12との間のヘテロ接合を形成できる。なお、CdS成長用の溶液としては、本実施の形態では、CdI<sub>2</sub>とチオウレアとアンモニアとを溶解した水溶液を用いた。また、CIGS膜12の表面を洗浄するために純水に浸す際には、超音波洗浄を用いることもできる。

【0046】また、第2の実施の形態のpnホモ接合型の薄膜太陽電池の構成を図2を用いて説明する。

【0047】図2の太陽電池は、基板ガラス基板10上に、電極のMo膜11、光吸収層としてp型 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜12を有する構成は、図1と同じであるが、この上に、n型 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜23と透明導電膜24とを順に積層した構成である。この構成は、同組成でありながら、p型とn型を示す膜を用いたpnホモ接合型の薄膜太陽電池を構成している。

【0048】pnホモ接合の薄膜太陽電池は、本発明の

成膜方法により、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜をp型にすることができるようになったため、初めて可能になった太陽電池の構成である。pnホモ接合は、同組成でそれぞれp型、n型の $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜を積層するため、結晶の格子定数を一致させることができ、ヘテロ接合で問題となるバンド不整合や界面準位等の問題を解決できるため、高い変換効率が期待できる。

【0049】なお、n型 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜23は、従来のNaを添加しない成膜方法により形成することができる。

【0050】また、図2の構成では、n型 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜23によって光が吸収されるのを防ぐために、n型 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜23の膜厚を薄くすることが望ましい。また、n型 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜23は、キャリア濃度を最適にするために、不純物を添加することができる。

【0051】また、第3の実施の形態として、バリード型ヘテロ接合の太陽電池の構成を図3を用いて説明する。

【0052】基板10上には、図2の構成と同じく、電極のMo膜11、光吸収層としてp型 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜12、n型 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜23が積層され、さらにその上に、i型または高抵抗n型バッファ層34、n型透明導電膜35が積層される。i型または高抵抗n型バッファ層34としては、CdS膜を、n型透明導電膜35としては、Alを添加したZnO膜を用いることができる。

【0053】上述してきたように、本発明の成膜方法を用いることにより、 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜を $1.33 \leq y$ の新規な範囲でp型にすることができるため、新規な組成の光吸収層を提供することができる。また、このp型の $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜を光吸収層として用いることにより、新規な薄膜太陽電池を得ることができる。特に、同組成でありながらp型とn型の $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜を形成することができるため、従来構成できなかったホモ接合の薄膜太陽電池を得ることができる。

【0054】また、図1、図2、図3の薄膜太陽電池においては、p型 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜12の組成が変動した場合にも、図3のように広い組成範囲で高いキャリア濃度を保つことができるため、大面積の薄膜太陽電池を容易に製造することができる。また、p型 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜12の組成変動が許容できるため、量産にも適している。

【0055】なお、 $\text{CuInSe}$ の禁制帯幅は、従来から知られているように1.3eV (D. Schmid et al, J. Appl. Phys. 73(6), 15 March 1993)と大きい。したがって、ごく小さいx組成で、わずかにGaを添加することにより、本発明によるp型 $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}$ 膜( $1.33 \leq y \leq 4.5$ ,  $2 \leq z \leq 5$ )の禁制帯幅を



1. 4 eVにすることができる。よって、本発明のp型Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜(1.33 ≤ y ≤ 4.5, 2 ≤ z ≤ 5)を光吸収層として用いることにより、光吸収層の吸収率の高い太陽電池を得ることが可能である。また、本発明のp型Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜(1.33 ≤ y ≤ 4.5, 2 ≤ z ≤ 5)は、禁制帯幅を1.4 eVにするために添加するGaの量がわずかで良いため、Gaの大量添加により結晶性を損なうおそれもない。したがって、結晶性の良い膜で、禁制帯幅を大きくできるため、高い変換効率を得ることができる。

【0056】なお、上述の実施の形態では、成膜時のNaの蒸着源として、Na<sub>2</sub>Seを用いたが、金属Na、または、Naを含む化合物、Naを含む合金を用いることができる。たとえば、CuとIa族元素とからなる合金、一例としてはCuNaを用いることができる。また、Na<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>S、Na<sub>2</sub>Te等のIa族元素—VIb族元素化合物を用いることができる。さらに、Na<sub>2</sub>F、NaCl、NaBr等のIa族元素—VIIb族元素化合物を用いることができる。CuとIa族元素とからなる合金や、Ia族元素—VIb族元素化合物を用いた場合、CuやVIb族元素は、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜にもともと含まれているVIb族元素と同じ族であるため、結晶中に不純物として含まれても、膜の悪影響を与えない。Ia族元素—VIIb族元素化合物を用いた場合、VIIb族元素は、500℃以上の高温の基板温度により蒸発し、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜12には取り込まれない。

【0057】同様に、LiやK等の他のIa族元素を添加する際の蒸着源として、Li—VIb族元素化合物や、K—VIb族元素化合物や、Li—VIIb族元素化合物や、K—VIIb族元素化合物を用いることができる。

【0058】また、図6～図11では、CIGS膜の成膜時間を前半と後半の半分に分け、前半をCu過剰にしているが、必ずしも前半と後半にわけする必要はなく、成膜がCu過剰な第1段階とCu不足な第2段階とに分かれればよい。よって、各段階の時間の配分を自由に設定することができる。

【0059】また、Na元素の蒸発を終了させるタイミングを、図6～図11のようにCuを過剰から不足に切り換えるタイミングと完全に一致させる必要はない。Na元素の蒸発時間をCu過剰な時間よりも、短め、または、長めにするすることができる。

【0060】さらに、本実施の形態では、組成をCu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜について説明したが、これに限らず、CuInSe<sub>2</sub>膜、CuGaSe<sub>2</sub>膜、CuInS<sub>2</sub>膜、CuIn(S,Se)<sub>2</sub>膜、Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>膜にすることができる。これらの組成の膜を用いる場合にも、成膜の前半にCu過剰にするとともに、Na等のIa族元素を添加し、後半にCu

不足とすることにより、新規な組成範囲でp型の膜が得られる。

【0061】また、本実施の形態では、透明導電膜14として、Alを添加したZnO膜を用いているが、n型の透明導電膜であれば他の組成の膜でも良い。例えば、BやGaやIn等の元素を添加したZnO膜、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にSnO<sub>2</sub>を10%加えたいわゆるITO膜、および、F等の元素を添加したSnO<sub>2</sub>膜等を用いることができる。

【0062】また、i型または高抵抗n型バッファ層13としては、CdSを用いたが、CdS以外にも、ZnO、Zn(OH)<sub>2</sub>、ZnS、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、InN、Ga<sub>2</sub>N、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、ZnSe、InSe、ZnInSe等を用いることができる。

【0063】さらに、本実施の形態では、太陽電池の形態として、図1、図2、図3のサブストレート型の太陽電池を示したが、太陽電池の形態としては、この形態に限定されるものではない。例えば、図1の構成とは逆に、基板ガラス基板10上に、透明導電膜14、i型または高抵抗n型バッファ層13、p型Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>膜12、Mo膜11を順に積層し、基板20側から光を照射するスーパーストレート型の薄膜太陽電池にすることもできる。

【0064】また、図1、図2、図3の太陽電池の構成において、基板ガラス基板10に含まれるNa元素がCIGS膜12まで拡散するのを防ぐために、基板ガラス基板10とMo膜11との間に、Na等のアルカリ金属のブロック層として、SiO<sub>2</sub>膜等を配置することができる。

【0065】さらに、本実施の形態では、CIGS膜を成膜する方法として多源真空蒸着法を用いたが、多源真空蒸着法以外の方法を用いることができる。たとえば、基板上にCu膜とIn—Ga膜とSe膜とを順に積層しておき、加熱拡散させてCIGS膜にする固相セレン化法や、基板上にCu膜とIn—Ga膜とを順に積層しておき、相互に拡散させるとともにSe蒸気やH<sub>2</sub>Seガスによりセレン化する気相セレン化法や、スパッタ法等をもちいることができる。セレン化法の場合には、Cu膜にNaを添加しておくことにより、本実施の形態と同様に新規な組成範囲でp型のCIGS膜が得られると考えられる。また、スパッタ法の場合には、本実施の形態と同じように、成膜の前半にCu過剰にするとともにNaを添加することにより、本実施の形態と同じく、新規な組成範囲でp型のCIGS膜が得られると考えられる。

【0066】

【発明の効果】 上述してきたように、本発明によれば、新規な組成範囲でp型CIS系材料を光吸収層とした薄膜太陽電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態のp-i-nヘテロ接合型薄膜太陽電池の構成を示す断面図。

【図2】本発明の一実施の形態のp-nホモ接合型薄膜太陽電池の構成を示す断面図。

【図3】本発明の一実施の形態のバリード型ヘテロ接合薄膜太陽電池の構成を示す断面図。

【図4】本発明の成膜方法によって得られたCIGS膜のX線回折による分析結果を示すグラフ。

【図5】 $\text{CuIn}_x\text{Se}_3$ の結晶相状態を示す説明図。

【図6】本発明の一実施の形態の成膜方法によってCIGS膜を成膜する際の各蒸着源の蒸発量の時間的変化を示すグラフ。

【図7】本発明の一実施の形態の成膜方法によってCIGS膜を成膜する際の各蒸着源の蒸発量の時間的変化を示すグラフ。

【図8】本発明の一実施の形態の成膜方法によってCIGS膜を成膜する際の各蒸着源の蒸発量の時間的変化を示すグラフ。

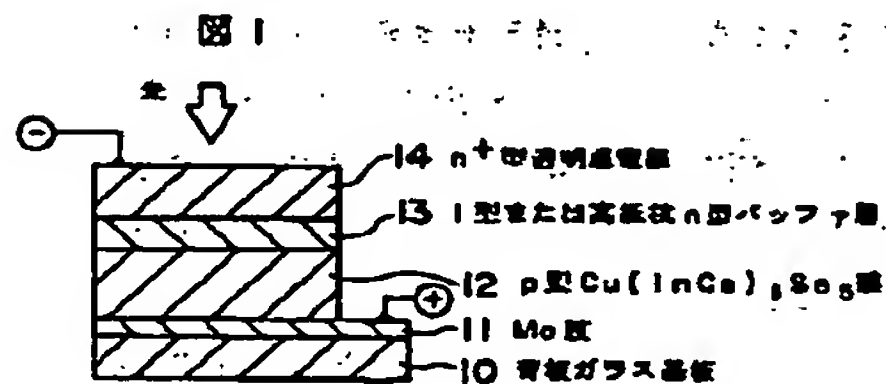
【図9】本発明の一実施の形態の成膜方法によってCIGS膜を成膜する際の各蒸着源の蒸発量の時間的変化を示すグラフ。

【図10】本発明の成膜方法により得られたCIGS膜のキャリア濃度を示すグラフ。

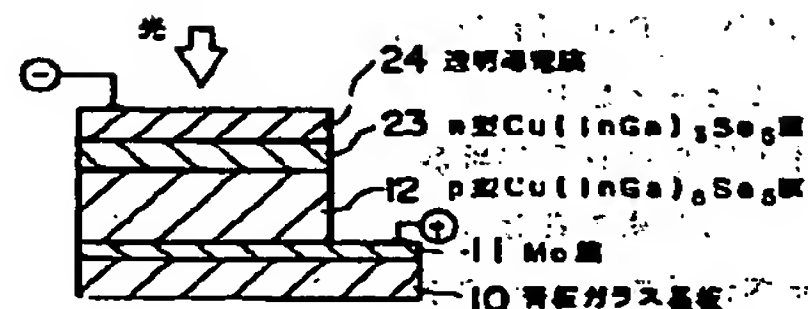
【符号の説明】

10・・・基板ガラス、11・・・Mo膜、12・・・p-Cu(InGa)<sub>5</sub>Se<sub>9</sub>膜、13、34・・・i型または高抵抗n型バッファ層、14、35・・・n<sup>+</sup>型透明導電膜、23・・・n-Cu(InGa)<sub>5</sub>Se<sub>9</sub>膜、24・・・透明導電膜。

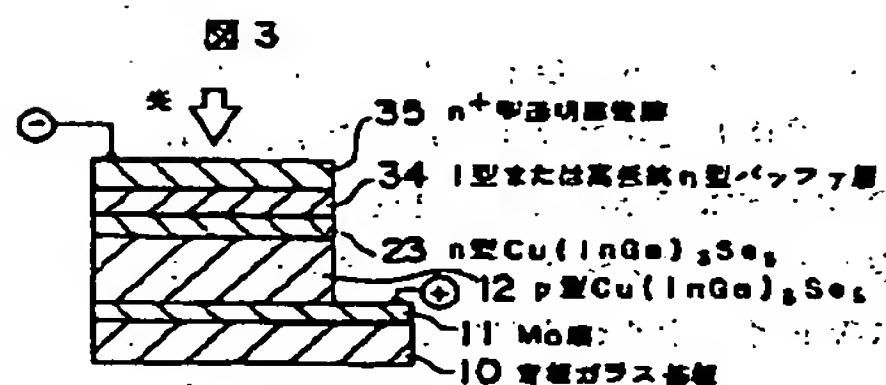
【図1】



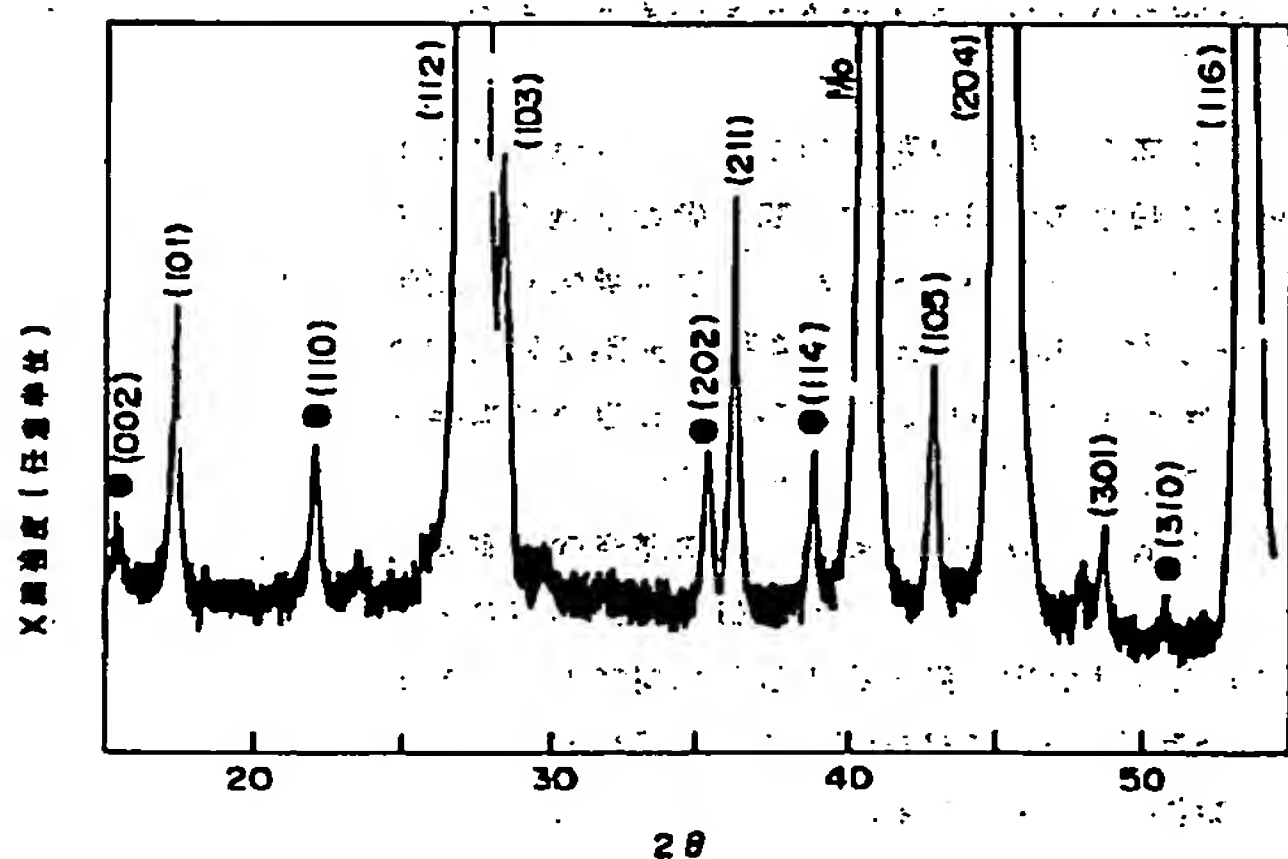
【図2】



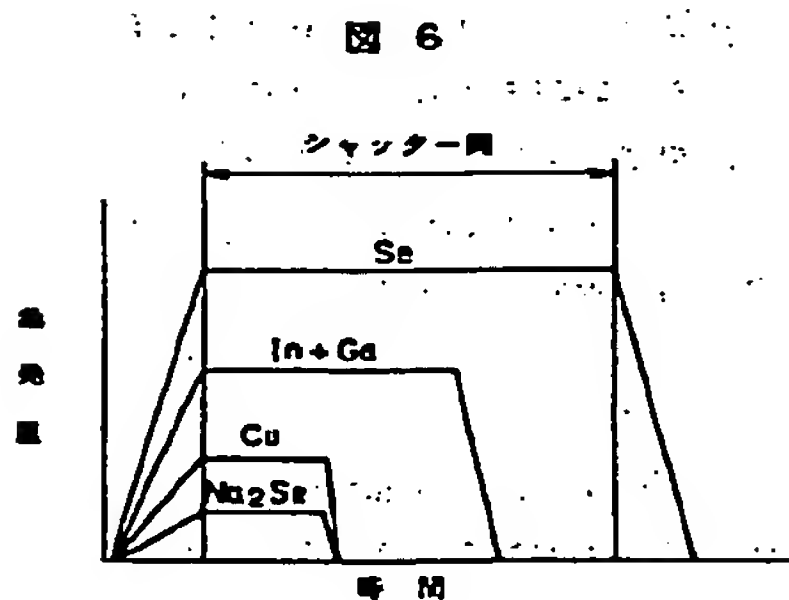
【図3】



【図4】



【図5】

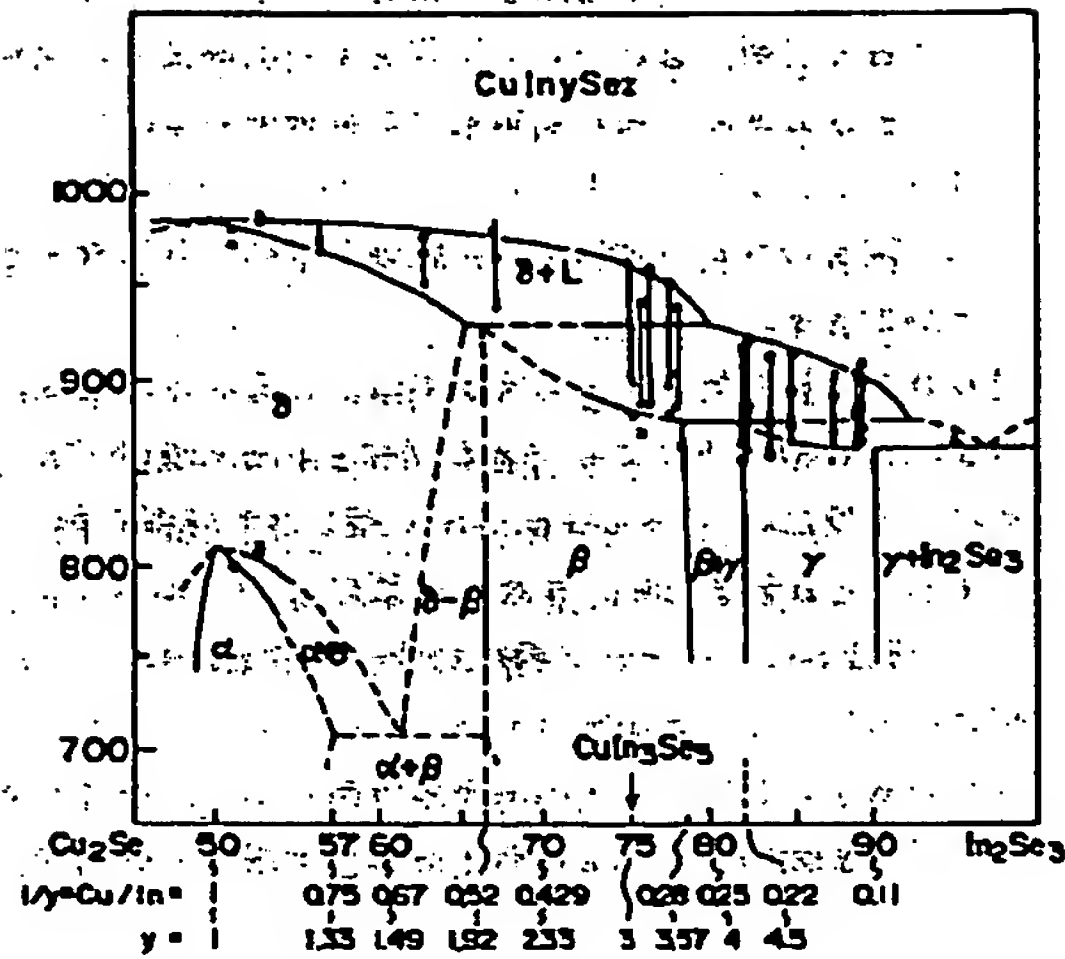


【図6】



【図5】

図5



$\alpha$ :  $\text{CuInSe}_2$  カルコバイライト型構造

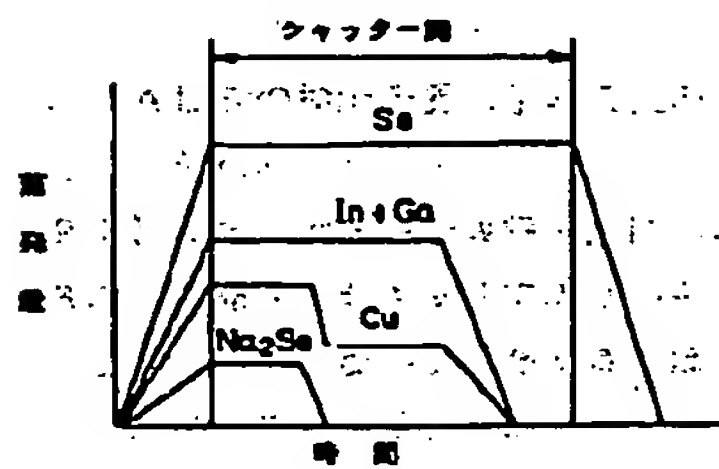
$\beta$ :  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  六層型カルコバイライト型構造

$\gamma$ :  $\text{CuIn}_3\text{Se}_3$  層状構造

$\delta$ :  $\text{CuInSe}_2$  スファレライト型構造

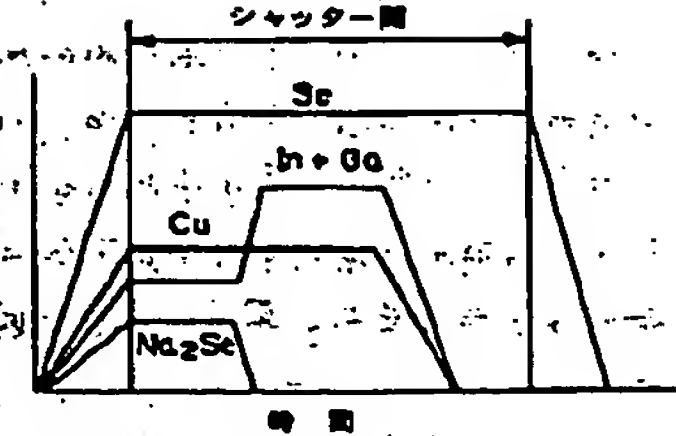
【図8】

図8



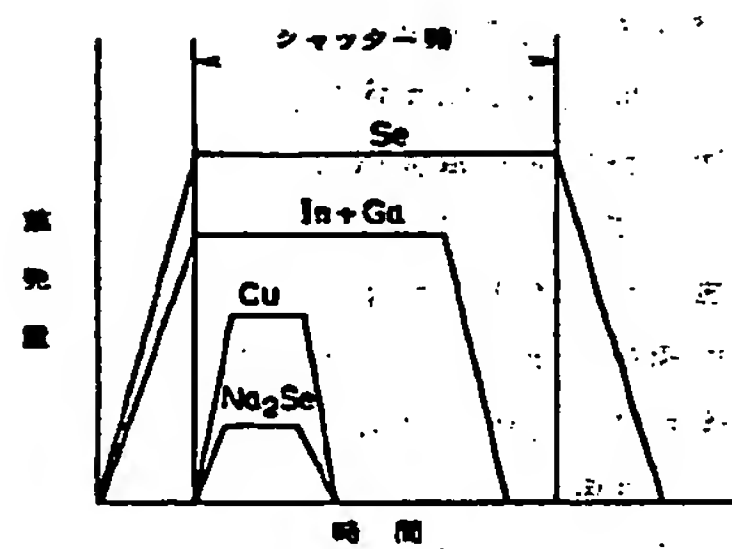
【図7】

図7



【図9】

図9



【図10】

図 10

